

3D打印柔性钙钛矿荧光发光凝胶的创新实验设计与研究

宋霖*, 王豆蓉, 张彪

西北工业大学柔性电子研究院(柔性电子前沿科学中心), 西安 710072

摘要: 柔性钙钛矿器件是未来柔性光电技术的研究热点。结合3D打印光聚合物技术, 可实现柔性钙钛矿荧光器件的兼容制造。其研究内容属交叉学科前沿, 涵盖材料、高分子、化学、半导体物理、柔性电子等相关领域专业知识。为培养本科生的创新意识和科研思维, 巩固专业理论知识和动手能力, 我们设计了一项3D打印柔性钙钛矿荧光发光凝胶的创新实验。实验包括3D打印成型、钙钛矿结晶后处理、实验结果表征分析等过程, 可以让学生亲身参与实践。在自主完成钙钛矿柔性器件全流程制备的同时, 也能培养科研兴趣和分析解决问题的综合能力, 从而达到创新型教学实验目的。

关键词: 3D打印; 柔性凝胶; 钙钛矿; 光致发光

中图分类号: G64; O6

Innovative Experimental Design and Research on Preparing Flexible Perovskite Fluorescent Gels Using 3D Printing

Lin Song*, Dourong Wang, Biao Zhang

Frontiers Science Center for Flexible Electronics (FSCFE), Xi'an Institute of Flexible Electronics (IFE), Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China.

Abstract: Flexible perovskite device is the research hotspot of the flexible optoelectronic technology in the future. By employing 3D printing photopolymer technology, compatible manufacturing of flexible perovskite photoluminescent devices can be achieved. This research content is a forefront of interdisciplinary fields, covering professional knowledge in materials, polymers, chemistry, semiconductor physics, flexible electronics, and other related fields. In order to cultivate the innovative consciousness and scientific research thinking of undergraduates, and consolidate their professional theoretical knowledge and practical ability, we design an innovative experiment of fabricating flexible perovskite photoluminescent gels by 3D printing. The experiment involves 3D printing molding, post-processing of perovskite crystallization, characterization and analysis of experimental results, which allow students to personally participate in practice. While completing the whole process of preparing perovskite flexible devices independently, students can cultivate their scientific research interest and comprehensive ability to analyze and solve problems, so as to achieve the goal of innovative teaching experiments.

Key Words: 3D printing; Flexible gel; Perovskite; Photoluminescence

金属卤化物钙钛矿材料具有优异的光电性能和简易的溶液加工过程, 这类材料在发光、显示、高能射线探测等光电领域具有广阔的应用前景^[1]。尽管传统的刚性光学器件发展迅速, 但随着人们对各种可穿戴光电器件的需求不断增长, 开发轻便、抗机械变形的柔性器件更加迫切。因此, 钙钛

收稿: 2023-10-25; 录用: 2024-01-05; 网络发表: 2024-02-19

*通讯作者, Email: iamlsong@nwpu.edu.cn

基金资助: 国家自然科学基金青年基金(62004167)

矿兼容柔性器件的制造成为未来柔性光电技术的发展热点^[2-5]。

3D打印, 又称增材制造(AM), 是高度专业化模型制造和快速原型制作的技术平台。光聚合物结合了按需、光触发制造和交联结构的坚固性能, 是3D打印技术的关键材料^[6-8]。因此, 我们将3D打印技术应用于钙钛矿柔性器件的制造, 设计了一项融合交叉学科前沿, 并且适用于材料、化学、电子、物理等多种相关专业学生的操作学习, 具有创新性和广泛性。

本实验基于柔性钙钛矿光电器件的研究成果, 内容涵盖数字光处理(DLP)-3D打印器件制造原理及操作, 材料制备、材料表征与性能分析等多项训练内容, 适合高年级本科生独立学习操作, 提高分析解决问题的能力, 有助于学生向未来从事相关研发工作过渡。通过本创新性实验, 不仅让学生了解专业前沿, 提升研究兴趣, 更将专业知识和实践应用深入结合, 培养专业基础扎实、实践能力过硬、综合素质出色的应用型本科人才。

1 实验设计

本实验流程分为两步进行, 包括打印成型步骤和钙钛矿结晶后处理步骤, 如图1所示。

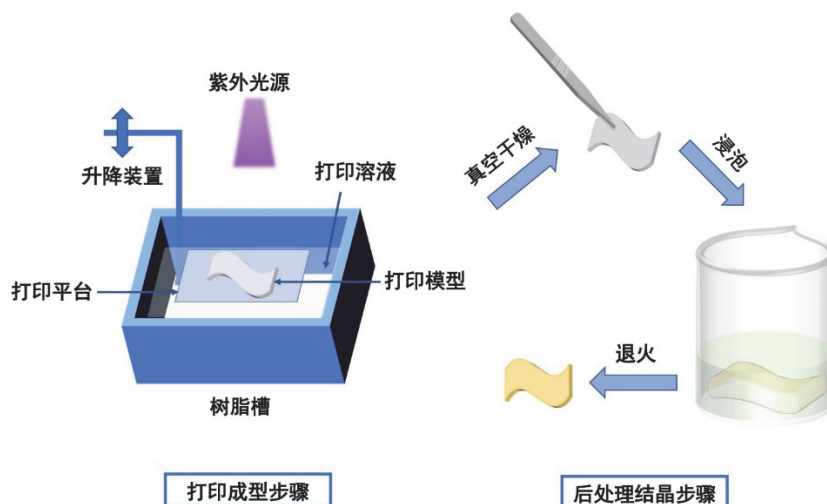


图1 DLP-3D打印钙钛矿柔性凝胶制备流程示意图

首先, 钙钛矿柔性凝胶器件的打印成型步骤是基于DLP-3D打印技术完成的。DLP-3D打印技术是一项光固化快速成型技术, 其主要利用数字化控制紫外光源, 将印刷层模型的横截面切片图像以紫外光斑的形式逐层投射到光敏树脂溶液上。紫外光诱导光引发自由基聚合, 使接触面的树脂溶液固化为对应图案的薄层。随着成型平台的移动, 固化的薄层逐层堆叠至打印模型完成。

在本实验中, DLP-3D打印溶液是由光敏树脂溶液和钙钛矿前体组分之一溴化铯(CsBr)水溶液进行均匀相混, 经DLP打印技术固化为具有CsBr组分的3D打印水凝胶, 形状可自定义成型。其中, 光敏树脂溶液以丙烯酸羟乙酯(HEA)为聚合物单体溶液, 聚乙二醇二丙烯酸酯(PEGDA)为交联剂, 经二苯基-(2,4,6-三甲基苯甲酰)氧磷(TPO)合成的金属-TPO (M-TPO)为水溶性光引发剂。M-TPO在紫外条件下裂解产生活性自由基, 诱导了HEA和PEGDA发生聚合, 形成永久交联网络结构, 即钙钛矿器件的基础支撑柔性材料。在打印聚合过程中, CsBr水溶液被一并包裹入凝胶网络中, 实现钙钛矿单一组分与柔性凝胶的初步复合。

成型后的CsBr水凝胶利用高分子的溶胀现象和钙钛矿的自组装效应, 进行后处理程序, 完成钙钛矿结晶。在本实验中, CsBr水凝胶经真空干燥脱水后浸泡于溴化铅(PbBr₂)的*N*-甲基吡咯烷酮(NMP)溶液中, 凝胶吸收有机溶液组分发生溶胀, 同时PbBr₂与凝胶中的CsBr充分反应。最终聚合物模型经退火, 具有光致发光效应的钙钛矿结晶完成, 实现3D打印柔性钙钛矿荧光器件的制造。

2 实验内容

2.1 试剂和仪器

试剂：丙烯酸羟乙酯(98%，上海阿拉丁生化科技股份有限公司)，聚乙二醇二丙烯酸酯(M.W. = 700 g·mol⁻¹，美国西格玛-奥德里奇试剂公司)，二苯基-(2,4,6-三甲基苯甲酰)氧磷(98%，上海阿达玛斯试剂有限公司)，溴化铯(99.99%，上海阿达玛斯试剂有限公司)，溴化铅(99.99%，东京化成工业株式会社)，*N*-甲基吡咯烷酮(99.0%，东京化成工业株式会社)。

仪器：DLP-3D打印机(光源波长 = 405 nm，北京闻亭泰科技发展有限公司)，紫外固化仓(美国Formlabs公司)，涡旋混匀器(上海泰坦科技股份有限公司)，真空干燥箱(上海一恒科技有限公司)，扫描电子显微镜(S-4300，日本日立公司)，绝对荧光量子效率仪(C13534-31，日本滨松光子学株式会社)，X射线衍射仪(AXS D8，德国布鲁克公司；X射线源：Cu-K α ，波长 = 1.5406 Å)，荧光光谱仪(FLS1000，英国爱丁堡公司)，傅立叶变换红外光谱仪(TENSOR II，德国布鲁克公司)。

2.2 测试方法

2.2.1 打印成型

打印溶液配制：将HEA、PEGDA、M-TPO按照质量比为100 : 1 : 1的比例使用电子天平进行称量，配制光敏树脂溶液。6.384 g溴化铯溶于60 mL去离子水中，配制CsBr水溶液。将40 mL光敏树脂溶液与60 mL CsBr水溶液混合，置于涡旋混匀器上充分振荡10 min，完成打印溶液的配制。注意打印溶液避光保存。

3D打印：预先通过SolidWorks三维CAD软件进行结构建模，并导入Creationworkshop软件中进行数字化切片处理。将配制好的打印溶液装入DLP-3D打印机的树脂槽中，通过Labview软件对图形化切片进行打印编程，与步进电机协同作用打印三维结构，如图2所示。本实验中，预设切片打印层厚为50 μm ，每层打印投影曝光时间为0.8 s。每层切片图形打印完毕后，平台下降高度为1 mm，随后上升0.95 mm。打印完成后，从打印平台上取下固化的CsBr水凝胶，并用去离子水冲洗去表面残留的打印溶液。

2.2.2 结晶后处理

除水：将打印的CsBr水凝胶置于真空干燥箱内，持续抽真空30 min后，100 °C干燥2 h以去除水凝胶中的水组分，以诱导CsBr结晶析出。处理后，CsBr水凝胶转换为CsBr无水高分子凝胶。

溶胀结晶：将CsBr无水高分子凝胶浸泡于0.05 mol·L⁻¹的PbBr₂-NMP溶液中，用量比为0.25 g CsBr无水高分子凝胶采用400 μL PbBr₂-NMP溶液浸泡。常温下凝胶充分溶胀2日，钙钛矿同时进行自组装结晶。溶胀后的凝胶置于100 °C干燥箱内退火2 h，钙钛矿在打印结构中完成结晶。

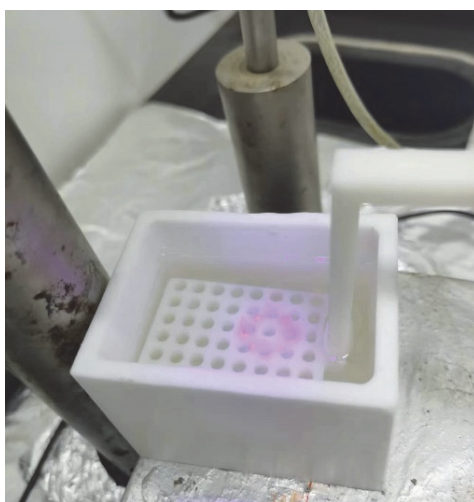


图2 DLP-3D打印实验中的数字化光斑照片

3 结果与讨论

3.1 钙钛矿柔性凝胶的形貌表征

如上所述，钙钛矿荧光凝胶的制备过程包括水凝胶的光固化成型、溴化铯的结晶析出，以及钙钛矿的后处理结晶。在此期间，凝胶经过各步骤处理后的形貌状态被研究。如图3a所示，除水后的CsBr高分子凝胶在光学显微镜下显示出致密均匀的网络结构。图3b为CsBr高分子凝胶的扫描电子显微镜(SEM)截面图，其中可以清晰观察到散落分布的CsBr晶粒，说明CsBr在凝胶基质内部均匀分散。水作为CsBr的良溶剂，不仅大大提高了CsBr的含量，而且促进了CsBr在水凝胶中的分布。进一步地，SEM测试了钙钛矿凝胶的表面及截面形貌图，如图3c和3d所示。经过钙钛矿结晶后处理步骤后，钙钛矿晶粒呈片状堆叠结构，且不仅分布在表面，在凝胶基质内部也分布均匀。这不仅有助于光学活性位点的荧光均一度，更对钙钛矿进行了原位封装，一定程度上阻挡环境湿度、光热等降解情况。

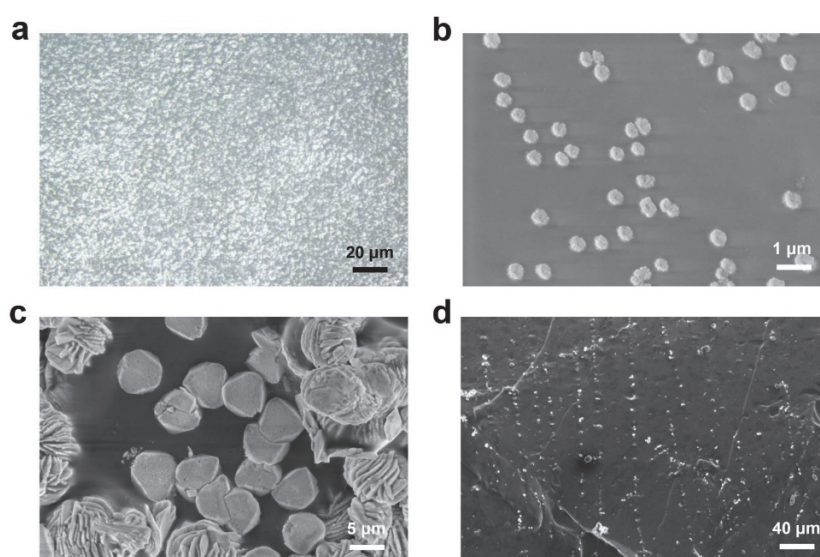


图3 柔性凝胶的形貌测试结果

(a) CsBr高分子凝胶的光学显微照片；(b) CsBr高分子凝胶的SEM截面图；
(c) 凝胶中钙钛矿晶粒的SEM表面；(d) SEM截面图

3.2 钙钛矿的自组装结晶机制

钙钛矿普遍意义的结晶机制为溶剂移除，前驱体组分达到了饱和析出阈值，晶体开始成核生长。溶解钙钛矿前驱体所使用的有机溶剂对晶体的成核生长有重要调控作用，因其特定官能团会显著影响钙钛矿前驱体与溶剂的配位。NMP溶剂中的C=O官能团上的孤对电子具有路易斯碱性质，可以与路易斯酸 Pb^{2+} 形成路易斯酸碱配合物。C=O \cdots Pb螯合键在结晶过程中的断裂，导致 Pb^{2+} 所在的铅卤八面体的游离，促进了溶质达到过饱和，从而结晶析出。

FTIR从化学角度揭示配位解离的机理。如图4a所示，NMP纯溶剂在2954和2876 cm^{-1} 波数处的吸收峰分别对应于脂肪族 CH_3 基团的不对称和对称拉伸振动^[9]。862、745 cm^{-1} 吸收带对应于一CH基团的面外弯曲震动。1404、650 cm^{-1} 的吸收带是由N- CH_3 及O=C-N的N相关基团存在造成的。图4b是对图4a中绿色方框部分的放大精细图。可以看出，NMP溶剂在1676 cm^{-1} 波数具有明显的吸收峰，这是共轭C=O伸缩振动引起的。而当 $PbBr_2$ 溶解于NMP溶液后，在低波数1630 cm^{-1} 处出现了一个延展峰。并且在加入CsBr后，该低波数峰强度减弱。这是由于 $PbBr_2 \cdot DMF$ 加合物增强了C=O电子云密度，随后由于 Cs^+ 更靠近 $PbBr_2$ 框架而减弱了C=O \cdots Pb配位效应^[10]。以上表征证实了溶剂配位作用影响钙钛矿结晶的机制。

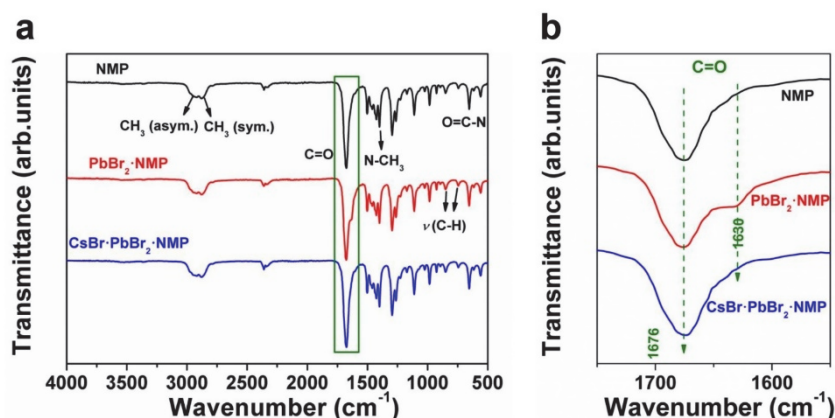


图4 (a) NMP溶剂及钙钛矿先驱体溶液的FTIR光谱图; (b) 图(a)中绿色方框部分的精细放大图

电子版为彩图

3.3 钙钛矿的晶体结构

分析钙钛矿的晶相结构, 对研究材料的物理化学性质具有重要意义。如图5a所示, XRD表征了钙钛矿凝胶内的晶体物相结构。产物在 12.64° , 12.89° , 20.08° , 22.41° , 25.43° , 27.51° , 28.60° , 30.27° , 38.99° 的衍射峰分别与 Cs_4PbBr_6 的(012), (110), (113), (300), (024), (131), (214), (223)和(324)晶面吻合。其中 Cs_4PbBr_6 的PDF卡片编号为JCPDS CARD NO: 73-2478。为了进一步确定样品的微观形貌结构的元素组成, 利用能量色散X射线能谱(EDS)验证了样品中的片状钙钛矿晶体的元素比。首先, 对图5b中的1号点进行EDS点扫模式, 其元素的原子比例测定结果总结在表1中。 $\text{Cs}/\text{Pb}/\text{Br}$ 元素的摩尔比基本吻合 $4:1:6$, 这与 Cs_4PbBr_6 的理想化学计量比一致。而对图5b进行面扫模式, 元素测定强度如图5c所示。表1中的数字化测定结果计算出了类似的元素比例, 其中略过量的Cs和Br来自于表面扫描模式下富CsBr的样品背景。图5d、5e、5f分别是面扫模式下Cs、Pb、Br的能谱图, 与图5b中的钙钛矿晶体分布一致, 各元素按照晶体的化学计量比分布均匀。以上表征综合说明了 Cs_4PbBr_6 钙钛矿晶体被成功原位合成且在凝胶中稳定存在。

3.4 钙钛矿凝胶的光学特性

钙钛矿独特的光学性质是保证柔性凝胶具有优异光致发光特性的关键, 使用荧光光谱(PL)和时间分辨荧光光谱(TRPL)来分析稳态光学性质和荧光载流子动力学特性。图6a展示了荧光凝胶的稳态PL光谱图, 在365 nm的紫外光激发下, 其PL发射为波长516 nm的绿光, 强度可接近 6×10^6 (激发和发射的狭缝宽度均为1 nm), 1 mm的钙钛矿高分子复合厚膜的光致发光量子产率(PLQY)测定为26.4%, 显示出该钙钛矿柔性器件具有优异的光致发光特性。TRPL是在脉冲单色光照射下, 探测物质激发态辐射跃迁光谱随时间变化动力学过程的光谱技术。荧光寿命 τ 表示激发停止后, 粒子在激发态存在的平均时间。图6b为样品的TRPL光谱图, 在波长为295 nm的激光器激发下, 红色实线是根据测定的数据点(黑色球点)进行双指数函数拟合曲线, 拟合结果在图中显示。其中, 拟合优度达99.1%, 说明本次拟合结果可信。快速衰减寿命(τ_1)与晶体中浅缺陷处的载流子捕获有关, 缓慢衰减寿命(τ_2)与载流子扩散引起的辐射复合有关^[11]。样品的平均寿命由各寿命大小与组分比例共同计算而得, 具体公式为 $\tau_{\text{ave}} = \tau_1 \times \text{rel.1\%} + \tau_2 \times \text{rel.2\%}$ 。经计算得出, 样品的平均寿命为25.28 ns, 代表了载流子的高效快速复合。

表1 不同扫描模式下EDS元素原子比测定结果

扫描方式	Cs原子比	Pb原子比	Br原子比	扫描方式	Cs原子比	Pb原子比	Br原子比
点扫模式	26.62% ± 2.15%	6.38% ± 0.41%	40.58% ± 0.74%	面扫模式	38.28% ± 2.04%	7.62% ± 0.54%	54.11% ± 1.14%

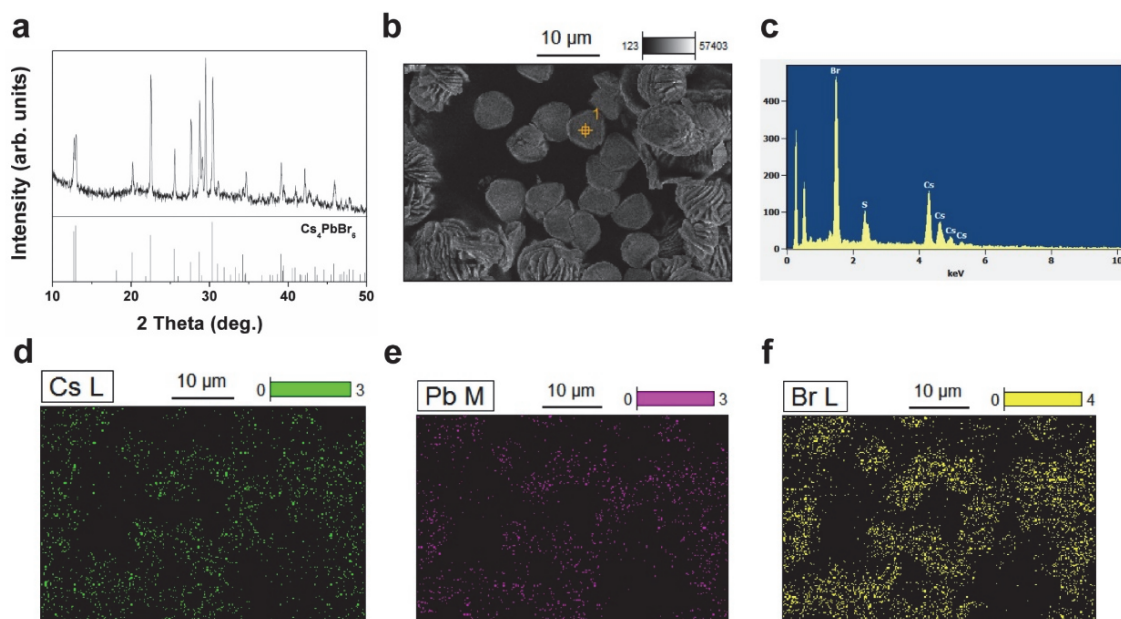


图5 (a) 钙钛矿柔性凝胶的XRD谱图；(b) 钙钛矿柔性凝胶的SEM图，1号点为EDS点扫模式选区；(c) 图(b)的EDS面扫模式的元素强度；(d) 图(b)对应的EDS面扫Cs元素；(e) Pb元素；(f) Br元素成像图

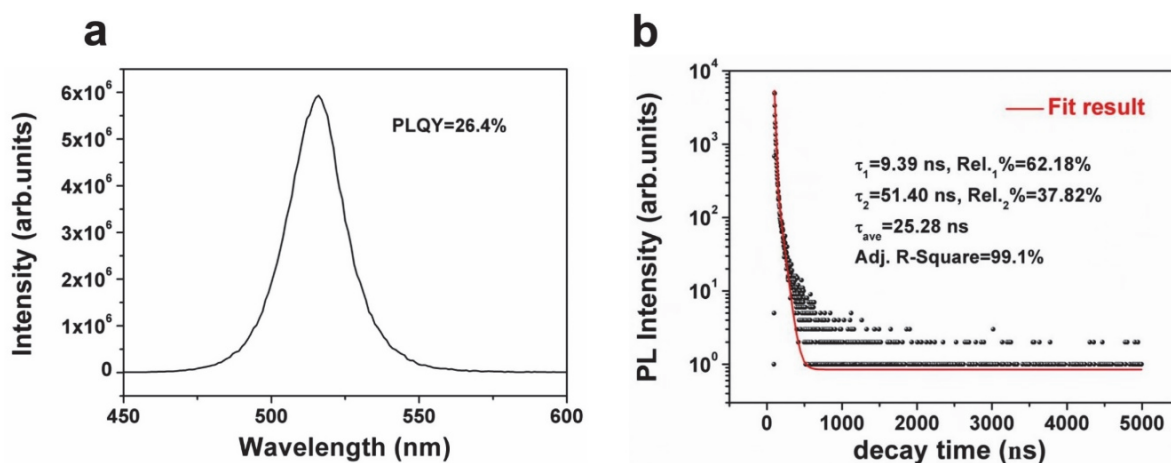


图6 (a) 钙钛矿柔性凝胶的PL光谱图；(b) 钙钛矿柔性凝胶的TRPL光谱图

3.5 钙钛矿凝胶的机械性能测试

柔性聚合物根据其材料组分以及结构的变化，其机械性能也有所差异^[12,13]。我们通过紫外光聚合固化，在聚四氟乙烯模具中获得标准拉伸样件，以测试材料的拉伸。图7a展示了柔性凝胶基底(pHEA)的化学结构式。HEA(单体)和PEGDA(交联剂)在光引发剂的作用下，通过固化形成的永久性交联网络。在钙钛矿凝胶(PVSK gel)的制备中，pHEA通过两步原位结晶法与钙钛矿完成复合。图7b为凝胶的拉伸应力-应变曲线图。可以看出，pHEA具有更强的刚度，其极限抗拉强度为231.6 kPa，断裂伸长率为137.1%。相反，钙钛矿凝胶的柔韧性明显增强，其极限抗拉强度降低到140.1 kPa，断裂伸长率增加到714.5%。这归因于水凝胶在前期制备中的作用，水的引入扩大了聚合物分子链之间的链段距离，减少了缠结。因此，分子间力的减弱使分子链更容易移动，从而使聚合物具有更好的弹性。钙钛矿凝胶优异的柔性性能可以为骨架中的钙钛矿颗粒提供强大的机械支撑，稳定其形态，防止其在各种变形状态下的降解。

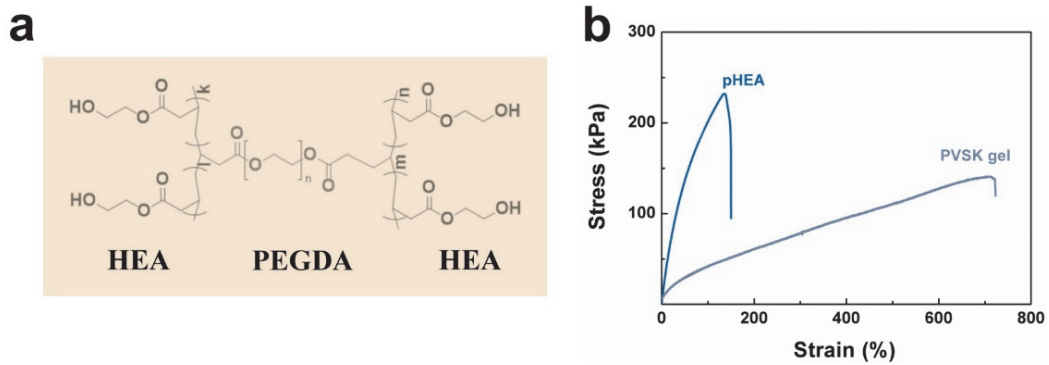


图7 (a) 聚合物衬底的化学结构式；(b) 柔性聚合物及钙钛矿柔性凝胶的拉伸应力应变曲线图

3.6 钙钛矿荧光凝胶的3D打印结构展示

图8a展示了钙钛矿柔性凝胶在环境光和紫外线照射下的照片，凝胶被成功制造并表现出明亮的光致发光的特征，证明了该技术的可行性。另外，柔性凝胶器件的成型可基于DLP的3D打印技术，制造立体结构器件。然而，如果打印参数设置不佳，会导致打印效果的不理想。比如，图8b的布基球模型由于曝光光强弱或曝光时间短的原因，导致高分子骨架坍塌，模型固化不完全的现象(图8c)。而图8d的炮台造型由于曝光光强过强或曝光时间长的原因，导致结构边缘或下层溶液也发生部分光聚合，从而使最后的模型结构出现偏差。

通过在实验中优化打印参数，我们成功打印了特殊模型结构示例，并进行后处理。图8f展示除水后的布基球造型CsBr高分子凝胶，经钙钛矿结晶后处理完毕的样品如图8g所示。后处理未破坏原3D结构，依然具有保真度的样品在自然光下呈黄色，并在紫外光照射下发出均匀而明亮的绿光。同样地，图8i和j展示了立体五角星在环境光和紫外线照射下的照片。值得注意的是，我们对五角星的五个角进行了自定义特殊调控(二次溶液浸泡)，令局部吸收更多PbBr₂前驱体。这打破了局部的富Cs环境，诱导CsPbBr₃晶体生长。因此，五角部分颜色在环境光下区别于中心淡黄色，橙色为CsPbBr₃的典型颜色，并且在紫外下发光颜色更偏向绿光(波长红移)。该演示提供了一种高效定制独立发光钙钛矿凝胶的可能性，并且制备过程具有出色的灵活性，以适应不同的应用场景。

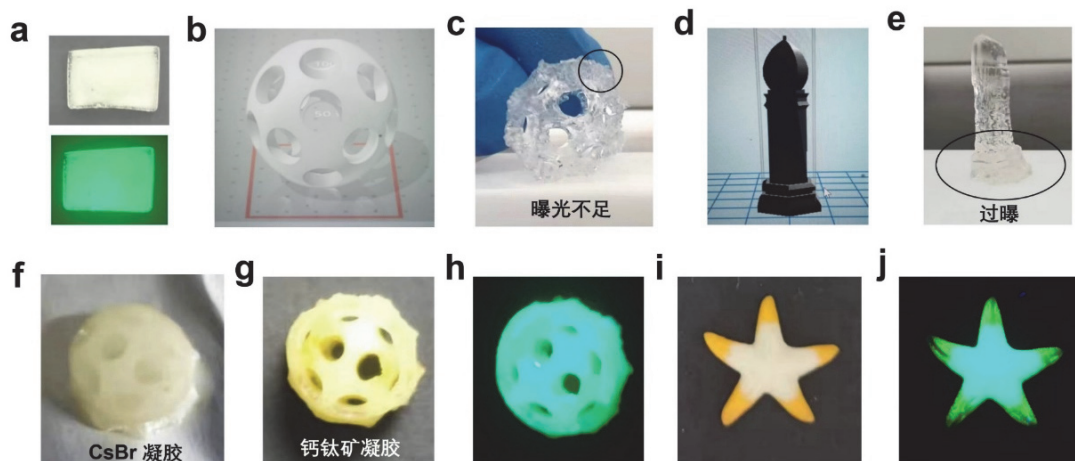


图8 (a) 钙钛矿柔性凝胶在环境光和紫外线照射下的照片；(b) 布基球原模型；(c) 布基球模型打印曝光不足示例；(d) 炮台模型；(e) 炮台模型打印过曝示例；(f) 布基球造型的CsBr凝胶；(g) 布基球造型的钙钛矿凝胶在环境光照射下的照片；(h) 布基球造型的钙钛矿凝胶在紫外照射下的照片；(i) 五角星造型的钙钛矿凝胶在环境光照射下的照片；(j) 五角星造型的钙钛矿凝胶在紫外照射下的照片

4 结语

本实验将钙钛矿前驱体组分借助光敏树脂溶液在紫外光下聚合成型, 经由钙钛矿结晶后处理成功制备具有优异光致发光特性的柔性钙钛矿复合凝胶器件。并且, 本实验表征并讨论了凝胶的形貌、结晶机制、物象结构、光学性质。同时, 良好的溶液可加工性允许结合DLP-3D打印技术, 展示一系列自定义立体结构凝胶成型的调控示例。

本实验内容新颖前沿, 是前沿方向的高度交叉, 涵盖材料制备、器件制造、分析表征测试等多种训练内容, 引入实验新理论、新方法和新技术, 革新实验教学理念与内容。在本实验中, 凝胶的成型阶段基于DLP-3D打印技术, 这不仅增加了实验的趣味性, 更能激发学生的立体建模、空间立体思维和创造能力等综合实力。而后处理的钙钛矿结晶步骤, 更让学生结合基础理论知识, 熟悉材料表征方法, 培养分析问题的能力。综合来讲, 本实验可实现理论与实践的结合, 以生动有趣的方式提升学生基础理论水平和实验操作技能, 培养学生的学力、思想力和行动力。

此创新型实验在本科教学中进行实验推广时, 需注意操作规范, 保证实验人员的安全性。教师在实验前须对学生进行必要的安全实验教育, 引导学生以小组合作模式进行实验操作和监督, 培养学生的合作意识, 同时给予学生自由发表意见和展示才能的机会。教师在过程中对学生遇到的实验问题进行点拨、解答和帮助, 培养学生的综合实践能力和团队合作精神。

参 考 文 献

- [1] Mykhaylyk, V. B.; Kraus, H.; Saliba, M. *Mater. Horiz.* **2019**, *6*, 1740.
- [2] 李曼亚, 李禄东, 刘洲, 谭海仁. *发光学报*, **2023**, No. 44, 467.
- [3] Chang, S.; Bai, Z.; Zhong, H. *Adv. Opt. Mater.* **2018**, *6*, 1800380.
- [4] Zhang, Y. C.; Zhao, Y. S.; Wu, D.; Xue, J. L.; Qiu, Y.; Liao, M.; Pei, Q. B.; Goorsky, M. S.; He, X. M. *Adv. Mater.* **2019**, *31*, 1902928.
- [5] 刘一鸣, 陈永华, 黄维. *光学学报*, **2023**, No. 43, 2100001.
- [6] 黄金华, 程静, 孙文文, 林祥德. *塑料工业*, **2023**, No. 51, 14.
- [7] 姚昕乐, 王成硕, 杨雨洁, 郭蕊, 姬忠莹, 郭玉雄, 肖骏峰, 孙初锋, 王晓龙. *高分子通报*, **2023**, *36* (8), 901.
- [8] 张雪琴, 章宇轩, 侯丹, 张鑫, 李颖. *中国科学: 化学*, **2023**, No. 53, 958.
- [9] Wang, C.; Zeng, F. *Energ. Fuel.* **2020**, *34*, 12142.
- [10] Liang, C.; Gu, H.; Xia, Y. D.; Wang, Z.; Liu, X. T.; Xia, J. M.; Zuo, S. W.; Hu, Y.; Gao, X. Y.; Hui, W.; *et al.* *Nat. Energ.* **2021**, *6*, 38.
- [11] Qin, J.; Zhang, J.; Bai, Y.; Ma, S.; Wang, M.; Xu, H.; Loyd, M.; Zhan, Y.; Hou, X.; Hu, B. *iScience* **2019**, *19*, 378.
- [12] Hu, N.; Hong, B.; Yan, X. F.; Wu, H.; Zhong, Q.; Qi, D. M.; Wang, W. J.; Lei, L.; Fan, H. Q.; Müller-Buschbaum, P. *ACS Appl. Polym. Mater.* **2023**, *5* (9), 7528.
- [13] Hu, N.; Lin, L.; Tan, J.; Wang, W. J.; Lei, L.; Fan, H. Q.; Wang, J. P.; Müller-Buschbaum, P.; Zhong, Q. *ACS Appl. Mater. Inter.* **2020**, *12* (50), 56480.